

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

JT 3049226

MAR 1982

<p>20031 E/11      103 U12 X15 (U11)      FANG/08.08.80 FANG PH      *DE 3049-226 08.08.80-US-176431 (11.03.82) H011-31/18 Thin film solar cell prodn. - uses a substrate of thin metal with semiconductor covering layer</p>	<p>(13-D3D, 3-D3G, 3-D4E, 3-E5)</p>
<p>In the prodn. of a thin film solar cell with Si or Ge in the semiconductor layer on an electrically conductive thin metal substrate of Al or sheet metal, to which the semiconductor layer is applied with or without a process or metal layer, the substrate metal acts as nucleation surface for growth and opt. for automatic doping, so that a pn-junction forms, as in DE2522217. The novel feature is that a passivation layer and a process layer are formed between the substrate and the semiconductor layer.</p>	<p>layer of a soft metal, e.g. Al, In, Sn, Cr or Ag. The process layer can contain Sn, Au, Ag, Pd, Zn or Cr, with B, Al, Ga or In for p-doping or Li, P, Sb, Bi or As for n-doping of the semiconductor layer. The 2 layers can be mixed for simultaneous passivation and doping. Pure or doped semiconductor material is applied in a thickness of 5-20 <math>\mu</math>, opt. followed by a semiconductor layer of the opposite conductivity type in a thickness of 0.5 <math>\mu</math>. The substrate material is steel, glass, high temp. plastics or Ti. A metal lattice is used for at least one pole.</p>
<p><b>ADVANTAGES</b> Although these cells give smaller currents than monocrystal solar cells, they are much cheaper to mfr. and lighter.</p>	<p><b>EXAMPLE</b> A clean steel substrate was given a 0.5 micron Si oxide, several hundred angstrom Sb, 10 <math>\mu</math> Si and 0.5 <math>\mu</math> B-doped Si coating by vacuum deposition and heated 3 h in air at 600°C. The solar cell was ready for use after providing contacts. (18pp016)</p>
<p><b>PREFERRED</b> The passivation layer consists of a Si, Al, Cr, Sn or Zn oxide or nitride, a Li, Al or Sb halide or a pure Ti, Zr, Mo or W metal layer sepd. by a 0.5 <math>\mu</math> layer sepd. by a 0.5 <math>\mu</math></p>	<p>DE3049226</p>

①⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift  
⑪ DE 3049226 A1

⑤① Int. Cl. 3:  
H01L31/18

②① Aktenzeichen:  
②② Anmeldetag:  
④③ Offenlegungstag:

P 30 49 226.3  
27. 12. 80  
11. 3. 82

③⑩ Unionspriorität: ③② ③③ ③①  
08.08.80 US 176431

⑦① Anmelder:  
Fang, Pao Hsien, Dr., 02178 Belmont, Mass., US

⑦④ Vertreter:  
Straße, J., Dipl.-Ing., 8000 München; Stoffregen, H.,  
Dipl.-Phys. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 6450 Hanau

⑥① Zusatz zu: P 25 22 217.7

⑦② Erfinder:  
gleich Anmelder

⑤④ »Solarzelle«

DE 3049226 A1

3049226 A1

3049226

Patentanwälte  
Professional Representatives  
Before The  
European Patent Office

**Dipl.-Ing. Joachim Strasse** München  
**Dr. Hans-Herbert Stoffregen** Hanau

Zweibrückenstr. 15  
D-8000 München 2  
Tel. (0 89) 22 25 98  
Telex 6 22 064

Am Markt 11  
D-6450 Hanau 1  
Tel. (0 61 81) 2 43 83  
Telex 4 184 782

Pao Hsien Fang  
156 Common Street  
Belmont, Massachusetts  
V.St.A.

München, den 23. Dezember 1980  
str-fu 12 248

SOLARZELLE  
(Zusatz zu P 25 22 217)

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zum Herstellen einer Dünnschicht-Solarzelle mit Silizium oder Germanium in der Halbleiterschicht auf einem elektrisch leitenden dünnen Metallsubstrat aus Aluminium oder Blech, auf welche die Halbleiterschicht mit oder ohne eine Verfahrens- bzw. Metallschicht derart aufgebracht wird, daß das Substratmetall als Nukleationsfläche für das Wachstum und gegebenenfalls zum automatischen Dotieren dient, wodurch p-n-Übergänge entstehen gemäß Hauptpatent (P 25 22 217.7),  
dadurch gekennzeichnet,  
daß oberhalb des Substrats eine Passivierungsschicht und eine Verfahrensschicht unter der Halbleiterschicht ausgebildet wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die Passivierungsschicht aus einem der Nitride  
von Silizium, Aluminium, Chrom, Zinn oder Zink gebil-  
det wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die Passivierungsschicht aus einem Hologenid von  
Lithium, Aluminium oder Antimon gebildet wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß anstelle der Passivierungsschicht eine reine Me-  
tallschicht aus Titan, Zirkon, Molybdän oder Wolfram  
gebildet wird, die durch eine Schicht von 0,5  $\mu\text{m}$   
Stärke eines weichen Metalls wie Aluminium, Indium,  
Zinn, Chrom oder Silber getrennt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die Verfahrensschicht Zinn, Gold, Silber, Palla-  
dium, Zink oder Chrom enthält.
7. Verfahren gemäß Ansprüchen 1 und 6,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß durch Verwendung von Bor, Aluminium, Gallium  
oder Indium in der Verfahrensschicht eine p-Dotierung  
in der Halbleiterschicht erzielt wird.
8. Verfahren gemäß Ansprüchen 1 und 6,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß durch Verwendung von Lithium, Phosphor, Anti-  
mon, Wismuth oder Arsen eine n-Dotierung in der  
Halbleiterschicht erzielt wird.

9. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 8,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die Passivierungsschicht und die Verfahrensschicht derart miteinander vermischt werden, daß die Passivierung und Dotierung gleichzeitig erfolgt.
10. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 9,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß reines Halbleitermaterial in einer Schichtstärke von 5 - 20  $\mu\text{m}$  aufgetragen wird, welches von der Verfahrensschicht automatisch dotiert wird.
11. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 5,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß dotiertes Halbleitermaterial oder reines Halbleitermaterial gleichzeitig mit Dotierungsmaterial in einer Schichtstärke von 5 - 20  $\mu\text{m}$  aufgetragen wird.
12. Verfahren nach einem oder mehreren der voraufgehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß eine zusätzliche Halbleiterschicht entgegengesetzten Leitfähigkeitstyps in einer Schichtstärke von 0,5  $\mu\text{m}$  aufgetragen wird.
13. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 12,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß als Substratmaterial Stahl, Glas, hochtemperaturfester Kunststoff oder Titan verwendet wird.
14. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 13,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß für die Solarzelle in üblicher Weise an der obersten und untersten leitfähigen Schicht kontaktiert wird, wofür zumindest für einen Pol ein metallisches Gitter aufgedreht wird.

**Patentanwälte** **Dipl.-Ing. Joachim Strasse** München  
Professional Representatives  
Before The **Dr. Hans-Herbert Stoffregen** Hanau  
European Patent Office

Zweibrückenstr. 18  
D-8000 München 2  
Tel. (0 89) 22 25 96  
Telex 5 22 054

Am Markt 11  
D-6450 Hanau 1  
Tel. (0 61 81) 2 43 83  
Telex 4 184 782

- 4 -

Pao Hsien Fang  
156 Common Street  
Belmont, Massachusetts  
V.St.A.

München, den 23. Dezember 1980  
str-fu 12 248

SOLARZELLE  
(Zusatz zu P 25 22 217)

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung eines Sonnentzellenelementes oder einer Solarzelle mit Silizium oder Germanium als Halbleitermaterial, welches von einem elektrisch leitenden, dünnen Aluminium- oder Blechsubstrat getragen wird, wobei Verfahrensschritte hinsichtlich der Ablagerung und Entwicklung einer dünnen Schicht kristallinen Siliziums oder Germaniums spezifischer Verunreinigungsart- und Konzentration auf dem Aluminiumsubstrat vorgesehen sind und beispielsweise Aluminium in einer Nukleationsfläche für das Wachstum der Siliziumkristalle und zum automatischen Dotieren des Halbleitermaterials dient, wodurch p-n Übergänge entstehen, welche es dem Element ermöglichen, photoelektrische Energieumwandlung vorzunehmen.

Es war bereits zuvor bekannt, daß einkristalline Solarzellen in der Herstellung teuer sind, aber auch eine verhältnismäßig hohe Stromausbeute haben. Von den gleichfalls bereits technisch seit Längerem genutzten Dünnschichtsolarzellen war bekannt, daß sie geringere Herstellkosten haben, aber auch eine kleinere Strommenge liefern.

In einkristallinen Solarzellen werden die bekannten Halbleitermaterialien, wie Silizium oder Germanium und für Dünnschichtsolarzellen werden beispielsweise Selen, Kupferoxid, Kadmiumsulfid oder Cadmiumtellurid als Halbleiterschicht verwendet. Die Herstellkosten sind, auf die elektrische Ausbeute bezogen, bei Dünnschichtsolarzellen grob um eine Zehnerpotenz günstiger als bei Einkristallsolarzellen.

Mit dem Hauptpatent und der vorliegenden Ausgestaltung der Erfindung wird insbesondere mit den Merkmalen des Hauptpatentes und den Merkmalen der hier vorangestellten Ansprüche ein Weg gewiesen, wie auch für Dünnschichtsolarzellen die bekannten Halbleitermaterialien wie Silizium oder Germanium eingesetzt werden können. Diese Schichten können hierbei polykristallin, amorph oder eine Mischform aus beiden sein. Auch für diese Dünnschicht-Solarzellen gilt zwar auch das Prinzip, daß gegenüber Einkristallsolarzellen kleine Ströme abgegeben werden, aber die Herstellkosten und das Leistungsgewicht sind noch wesentlich günstiger. Insbesondere wird aber mit der neuen Technik das Verhältnis dieser beiden Parameter zueinander erheblich verbessert.

In einzelnen Verfahrensschritten werden auf einem Substrat sehr dünne Schichten von kristallinen und/oder amorphen Halbleitermaterialien, wie Silizium oder Germanium aufgebaut, die entweder automatisch oder durch Fremdeinwirkung dotiert werden oder es werden vordotierte Materialien benutzt. Insgesamt entsteht eine gegenüber den Einkristallsolarzellen sehr dünne Zelle. Ein weitere Vorteil ist hierbei die Einsparung an Halbleitermaterial sowohl auf die Fläche als auch auf die Stromausbeute bezogen.



Das mit der vorliegenden Anmeldung verfeinerte Verfahren, mit dem auch neue Materialien verfügbar gemacht werden, wird nachstehend zunächst anhand von acht Verfahrensschritten allgemein beschrieben. Daran schließen sich Beschreibungen dreier erprobter Ausführungsbeispiele an, aus welchen gleichfalls weitere Einzelheiten Merkmale und Vorteile der Erfindung zu entnehmen sind.

(1) Ein Substrat beispielsweise als flexibles Material kontinuierlich von einer Rolle abgewickelt oder in Form von Plattenmaterial wird in Stufe I auf eine Temperatur zwischen 400 und 700°C gebracht. Ist das Substrat ein Isolator, wie Glas oder Plastik, so wird eine leitende Metallschicht dünn aufgebracht. Diese Metallschicht kann eine Aluminiumschicht sein oder aus mehreren aufeinanderfolgenden Schichten aus Silber auf dem Substrat und darauf eine Schicht aus Titan bestehen.

Bei einem Stahlsubstrat wird eine Passivierungsschicht aus Oxiden oder Nitriden von Silizium, Aluminium, Chrom, Zinn, Zink oder anderen dicht gepackten Metallen verwendet. Die Passivierung sperrt eine Diffusion des Substratmaterials in den Halbleiterkörper. Dienen reine Metalle als Passivierungsschicht, so sollten sie nicht ein tiefes Niveau oder mehrere mit dem Halbleiter ausbilden. Metalle wie Titan, Molybdän oder Wolfram erfüllen diese Bedingung. Bei einem Aluminium- oder Wolframsubstrat erfüllen diese Metalle bereits die Wirkung der Passivierungsschicht.

(2) In der Stufe II wird eine Schicht einer gewöhnlich als Dotierungsmaterial verwendeten Verunreinigung aufgebracht, die einen elektrischen Kontakt zur darauffolgenden Siliziumschicht ausbildet. Zum Dotieren eignet sich eines der folgenden Elemente:

für p-Dotierung: Aluminium, Bor, Gallium oder Indium;  
für n-Dotierung: Lithium, Phosphor, Arsen, Antimon oder Wismuth.

Jedes dieser Elemente weist in Kontakt mit Silizium eine eutaktische Temperatur auf und wird daher weit unterhalb des Schmelzpunktes von Silizium flüssig. Der Einführung dieser fluiden Schicht liegt folgende Erkenntnis zugrunde: Das Wachstum von Silizium auf einer fluiden, also kristallographisch strukturlosen Oberfläche ist einem heteroepitaxialen Wachsen auf einem Substrat ungleicher Struktur vorzuziehen. Der dieser Erfindung zugrunde liegende Gedanke basiert jedoch nicht auf ein eutaktisches Wachstum. Dies ergäbe nämlich bei Erstarren eine Phasentrennung zwischen der Verunreinigungs-(Dotier-)Phase und der Siliziumphase und führt so zu einem Zweiphasensystem. Ein Zweiphasenmaterial wäre aber zur Herstellung einer Vorrichtung nach dem erfindungsgemäßen Ziel ungeeignet.

Das erfindungsgemäße Verfahren umfaßt einen dynamischen eutaktischen Wachstumsprozeß, bei dem zeitabhängig das Wachstum vom eutaktischen Wachstum allmählich zur Dampf-Epitaxie auf den im eutaktischen Zustand gewachsenen Kernen (Nukleare) übergeht. Der Übergang von Eutektik zu Epitaxie wird durch gesteuerte fortlaufende Ablagerung von Silizium mit Verringerung der Konzentration an Verunreinigungen von Legierungskonzentration, die das Kristallwachstum beeinflusst, bis auf Dotierkonzentration, die wegen ihrer niedrigen Größenordnung von  $10^{-6}$  das Wachstum unbeeinflusst läßt. Bei der nachfolgenden Diskussion sollte dieser Unterschied beachtet werden.

Es können auch Metalle wie Zinn, Gold, Silber, Palladium, Zink und Chrom Verwendung finden, die beim Kontakt mit Silizium bei Beschichtungstemperatur flüssig werden. Im Unterschied zu den Dotierungs- oder Verunreinigungselementen, die sowohl Nukleations- (Kernbildungs-)plätze für das

Wachstum der Siliziumkristalle ausbilden als auch die automatische Dotierung bewirken, tragen die Metalle nur zur Nukleation bei. Bei diesen Metallen kann die Dotierverunreinigung durch Beimischung zum Metall, durch Beimischung einer entsprechenden Lösung in der Silizium-Quelle oder durch gleichzeitiges Verdampfen, wie in Stufe III noch zu beschreiben ist, bereitgestellt werden.

(3) Die Stufe III enthält eine Silizium-Verdampferquelle mit geeigneter Dotierbeimischung (n,p oder reines Silizium) passender Konzentration. Die Siliziumquelle kann beispielsweise eine

- (i) chemische Gasmischung, wie im chemischen Dampfniederschlag (CVD) verwendet,
- (ii) ein Festkörper in einem Tiegel zur Elektronenstrahlverdampfung, oder
- (iii) eine Targetplatte zur Ionenzerstäubung sein.

In den Fällen (ii) und (iii) kann zur gleichzeitigen Verdampfung eine getrennte Quelle zum Dotieren durch Heizen des Dotiermaterials, das auf einer Heizwendel beispielsweise aus Wolfram aufgebracht ist oder sich in einem hochschmelzenden Schiffchen befindet, vorgesehen werden. In dieser Stufe wird eine Siliziumschicht einer Stärke von nominell 5 bis 20  $\mu\text{m}$  auf der Oberfläche der in Stufe II abgelagerten Schicht ausgebildet. Die Niederschlagstemperatur des Silizium wird von der Substrattemperatur und dem Temperaturbeitrag durch abgelagertes Silizium bestimmt. Da dieser Beitrag für die drei Siliziumquellen (i) bis (iii) wegen der kinetischen Energie unterschiedlich ist, nämlich niedriger bei (i), mittel bei (ii) und höher bei (iii), muß die Substrattemperatur für die Quelle (i) höher, für (ii) mittel und für (iii) niedriger gewählt werden, um eine einheitliche resultierende Temperatur zu gewährleisten.

Ein weiterer Einflußfaktor ist die Bedeckungsrate, die die

in der Zeiteinheit an das Substrat abgegebene Gesamtenergie darstellt. Beispielsweise ergeben im Fall (ii) eine Anfangstemperatur des Substrats von 500-700°C und eine Bedeckungsrate von 0,5<sup>-1</sup> Mikron pro Minute zufriedenstellende Resultate, wogegen bei der Quelle (i) für dieselbe Bedeckungsrate eine Temperatur von einigen Hundert °C darüber nötig ist. Mit der Quelle (iii) wird gewöhnlich keine hohe Bedeckungsrate erreicht. Die Substrattemperatur ist ungefähr gleich der im Fall (ii).

Unter den voranstehend geschilderten Bedingungen für die Bedeckung wird keine nennenswerte Diffusion von Elementen vom nahen Substrat in die aufgebraute Schicht stattfinden. Daher wäre die Siliziumschicht, abgesehen von der Übergangsphase am Anfang bei einer Dicke von einigen 100 Angström (einigen 1000 nm), nicht fluid. Die dünne fluide Schicht bildet Nukleationsplätze aus für das Wachsen von Siliziumkristallen. Die überwiegende Siliziumschicht ist jedoch solide, und nach Beendigung der Bedeckung mit erniedrigter Temperatur wird diese Schicht nur eine einzige Siliziumphase aufweisen. Dies steht im Gegensatz zum herkömmlichen eutektischen Wachstum, bei dem bei Temperaturerniedrigung ein Zweiphasensystem vorliegt.

In der Einzelphase ist zusätzlich, neben Silizium als dem Hauptbestandteil, ein sehr geringer Materialanteil von der in III abgelagerten Schicht vorhanden. Die genaue Menge dieses Materials, die durch die Diffusionsrate unter voranstehend beschriebenen Bedeckungsbedingungen bestimmt ist, kann als gesteuerte Quelle für Dotierverunreinigungen verwendet werden.

(4) In Stufe IV wird der Verfahrensschritt III mit der geeigneten Art von Dotiermaterial, d.h. der entgegengesetzten Art des in Stufe III verwendeten, zur Ausbildung eines p-n Übergangs wiederholt. Die Dicke dieser Schicht beträgt ungefähr 0,5 µm.

In einer weiteren Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann dieser p-n Übergang durch ein Ionenimplantationsverfahren mit einem Hochspannungsbeschleuniger oder durch thermische Diffusion ausgebildet werden. Durch Steuern der Konzentrationsverteilung der Dotierverunreinigung kann eine Schicht reinen Silizium zwischen der p- und n-Schicht eingefügt werden zur Erzeugung eines p-i-n-Überganges, wodurch der Wirkungsgrad vergrößert wird.

(5) Die Stufe V wird am Ende der Stufe IV für eine Wärmebehandlung eingeführt, mit einer Temperatur von 400-700°C bis zu einer Zeitdauer von einer bis zu mehreren Stunden in einer gesteuerten Atmosphäre. Drei unterschiedliche Wärmebehandlungen können durchgeführt werden:

- (i) Wachstum von Kernen (Kornbezirken) und Entlastung mechanischer Spannungen,
- (ii) Wärmebehandlung von Kristallfehlern und
- (iii) Isolieren von Korngrößen.

Der Schritt (i) findet beispielsweise im Vakuum bei ungefähr  $10^{-5}$  Torr oder in einer Edelgasatmosphäre statt. Für (ii) kann beispielsweise Wasserstoff, rein oder mit Stickstoff oder Argon verdünnt, verwendet werden. Das Isolieren von Korngrenzen (iii) ist zum Beispiel in Sauerstoff, Luft oder Luft mit zusätzlicher Feuchte zum Erzielen einer Oxidation durchführbar.

Es soll an dieser Stelle betont werden, daß die Wärmebehandlung eine kritische Stufe im Herstellungsprozeß einer polykristallinen Solarzelle ist, kritischer als bei einer Einkristallsolarzelle. Einer der Gründe ist das höhere Verhältnis von Oberfläche zum Volumen bei einer Vielzahl von

Kristallen geringer Korngröße, verglichen mit einem Einzelkristall. Andererseits ist die Dichte der Oberflächenzustände verantwortlich für die Rekombination der Minoritätsträger, dies führt zu einer Verringerung des photoelektrischen Wirkungsgrades. Dieser Effekt kann durch Reparieren der aufgetrennten Siliziumbindung durch Wasserstoff- und Sauerstoffbehandlung unter Wärmeeinwirkung in der betreffenden Atmosphäre, wie voranstehend beschrieben, minimalisiert werden. Diese Wärmebehandlung kann auch durch mit Hilfe einer Plasmaentladung des Wasserstoffs oder Sauerstoffes geschehen. In diesem Fall kann wegen der höheren kinetischen Energie dieser Gase im Plasma die Temperatur um einige 100°C gesenkt werden.

Ein weiterer nachteiliger Effekt bei polykristallinen Anordnungen ist eine bevorzugte Wanderung der Verunreinigungen entlang der Korngrenze, wobei Legierungen mit Silizium entstehen, die metallische Leitfähigkeit und damit einen Kurzschluß der Solarzelle zur Folge haben können. Dieser Effekt kann durch die Oxidation verhindert werden, da die Oxide der Verunreinigungen zu Isolatoren werden. Eine übermäßige Oxidation könnte aber auch das Sammeln von Minoritätsladungsträgern verhindern. Daher ist vorzugsweise eine Oxidation mit nachfolgender Wasserstoffbehandlung oder einer Wasserstoffreduktion vorzusehen.

(6) In Stufe VI werden durch Verdampfen, wie bei gewöhnlichen Solarzellen bekannt, Gitter für die Vorerseitige Elektrode ausgebildet. Diese Elektrode kann auch aus transparentem leitfähigen Material mit beispielsweise Zinnoxid oder einer Mischung von Zinnoxid und Indium gefertigt werden. Diese Oxide, vorzugsweise in Form einer Oberflächenbeschichtung, können als fortlaufende Elektrode verwendet werden. Zur Verbesserung des elektrischen Kontakts kann eine Wärmebehandlung in einer inerten oder Wasserstoff-Atmosphäre bei 400°C für ungefähr eine Stunde vorgenommen

werden.

(7) In Stufe VII werden elektrische Anschlüsse mit geeigneten Verfahren, wie beispielsweise Verbindung durch Druck- und Hitzeeinwirkung oder die Ausbildung von Elektroden, angebracht.

(8) In Stufe VIII wird eine Beschichtung beispielsweise aus  $\text{SiO}_x$  oder einem anderen geeigneten Material aufgebracht, die zwei Funktionen hat:

Reflexverminderung und Schutz der elektrischen Anschlüsse vor Korrosion. Zusätzlich kann eine weitere einer Kunststoffbeschichtung, beispielsweise aus klarem Teflon, vorgesehen werden, die zusätzlich zum  $\text{SiO}_x$  die Vorder- und Rückseite der Solarzelle schützt.

Das fortlaufend in Stufe I eingeführte Substrat verläßt die Stufe VIII, wo die fertigen Solarzellen als Rolle von jeweils durch elektrische Anschlüsse verbundenen Solarzellen-"Blättern", die für die gewünschte Spannungs- und Stromcharakteristik parallel oder in Serie geschaltet werden können, entnehmbar sind.

Die voranstehend beschriebenen Verfahrensstufen sind in keiner Hinsicht einschränkend oder ausschließlich zu verstehen. Einzelne Schritte könnten miteinander verbunden oder weggelassen werden. Beispielsweise ließen sich die Stufen I und II in einem Schritt vereinigen, wenn Oxide, die Silizium und geeignete Verunreinigungen wie Bor-, Aluminium- oder Phosphorsilikat enthalten, verwendet würden. Die Auswahl ist von der erwünschten Art der Verunreinigung abhängig. Diese Oxide können nicht nur zur Passivierung Verwendung finden, sondern auch als Quelle von geeigneten Verunreinigungen oder um eine glasartige Ober-

fläche zur Kristall-Nukleation und zum Wachstum zur Verfügung zu stellen. Es sei ausdrücklich betont, daß diese Silikate nicht die üblichen Silikatgläser darstellen, die unvermeidlich Alkali- oder Erdalkalioxide oder andere glasbildende Elemente enthalten. Alkali- oder Erdalkalielemente aus diesen Gläsern bilden bei Diffusion in Silizium gewöhnlich elektrisch aktive Fehler aus und sind unerwünscht. Das beim erfindungsgemäßen Verfahren zur verwendende Oxid sollte daher nur aus Siliziumoxid und dem Oxid der Dotierverunreinigung bestehen, mit einem Molverhältnis von Siliziumoxid von 50-95 %, das bei höherer Temperatur, vorzugsweise 1400°C, geschmolzen und für mehrere Stunden flüssig gehalten wird.

Eine weitere Gruppe von Materialien für gleichzeitige Passivierung und Dotierung sind Halogenide von Dotierverunreinigungen, beispielsweise Lithiumfluorid oder Antimonfluorid für n- und Aluminiumfluorid für p-Leitfähigkeit. Bekanntlich wirken Halogenatome als Getter zum Entfernen unerwünschter Verunreinigungen. Diese Halogenverbindungen können daher in gleichem Maße zur Dotierung, Getterung und zur Passivierung dienen.

Obwohl die Silikate und Halogenide im Normalfall Isolatoren sind, werden sie leitend durch eine weitere Beschichtung mit Silizium bei genügend hoher Temperatur im Vakuum oder einer reduzierten Atmosphäre. Daher kann das Substrat ebenfalls als Elektrode Verwendung finden.

Eine andere Gruppe von Passivierungsmaterialien stellen die Metalle dar, die eine kompakte Gitterstruktur aufweisen und als Diffusionsbarriere wirken können. Diese Metalle sollten nicht ein tiefes Niveau oder mehrere davon bilden, wenn ein geringerer Teil von ihnen in Silizium gelöst ist. Titan, Zirkon, Molybdän und Wolfram sind Beispiele dafür. Diese



Metalle können ebenfalls als Dotierquelle dienen, wenn die spezifische Dotierverunreinigung mit ihnen vereinigt wird. In diesem Fall ist die Elektrode der Solarzelle nicht mehr gegenüber dem Substrat isoliert. Andererseits wird dadurch die elektrische Leitfähigkeit und die Belastbarkeit der Zelle erheblich gesteigert.

Zur Vermeidung thermischer Fehlanpassung und um dem Film Stabilität zu verleihen, kann eine ausgleichende Schicht zwischen dem Passivierungsmetall und dem Substrat eingefügt werden. Beispielsweise kann eine Schicht mit einer Stärke von Bruchteilen eines  $\mu\text{m}$  eines weichen Metalls wie Aluminium, Indium, Zinn, Chrom oder Silber zwischen einem Stahlsubstrat und den Passivierungsmetall abgelagert werden.

Die an Verunreinigungen reiche oder metallische Schicht der Stufe II kann entfallen und Silizium kann allein mit dem Schritt III auf dem nach Stufe I vorbereiteten Substrat wachsen. In diesem Fall ist die anfängliche Kernbildung von Siliziumkristallen, vermischt mit Dotierverunreinigungsmaterial, ein spontanes Wachstum. Die Kristallgröße wäre in diesem Fall im allgemeinen geringer, die erhebliche Kurzschlußgefahr aber minimalisiert.

In den nachfolgenden drei Beispielen wird eine Vakuumbedampfung verwendet, da eine chemische Dampfbedeckung (CVD) eine geläufige Methode in der Siliziumverarbeitung für elektronische Zwecke ist und eine Ionenverdampfung ("sputtering") keine wesentliche andere Prozedur erfordert, als die Vakuumbedampfung. Das erfindungsgemäße Verfahren läßt sich deshalb mit den drei Beispielen gut erläutern.

#### Beispiel 1 :

Stahl als Substrat geeigneter Größe wird nach Entfetten und Reinigen auf bekannte Weise in eine Vakuumkammer gebracht und auf  $650^{\circ}\text{C}$  aufgeheizt. Bei einem Druck von  $10^{-6}$  Torr in der Kammer werden folgende Schritte durchlaufen:

- 1) Siliziumoxid aus einer elektronenstrahlgeheizten Quarzquelle wird bis zu einer Schichtdicke von  $0,5 \mu\text{m}$  in ungefähr einer Minute aufgedampft.
- 2) In einem Schiffchen aus Molybdän wird metallisches Antimon von Halbleiterreinheit eingebracht, auf eine Temperatur von ungefähr  $600^{\circ}\text{C}$  geheizt und zum Verdampfen gebracht. Dieses Antimon wird auf dem Siliziumoxid von 1) mit einer Schichtstärke von mehreren hundert Angström niedergeschlagen.
- 3) Von einer Elektronenstrahlkanone verdampftes Silizium wird mit einer Rate von  $0,5 \mu\text{m}$  pro Minute bis zu einer Stärke von ungefähr  $10 \mu\text{m}$  auf dem Antimon niedergeschlagen. Infolge der Diffusion des Antimons durch die Kerne und entlang der Korngrenzen wächst im Silizium der n-Leitfähigkeitstyp.
- 4) Nach Erreichen der erwünschten Schichtstärke wird eine Quelle von Bor mit Halbleiterreinheit in ein Graphitschiffchen gebracht und bis zum Erzielen der gewünschten Verunreinigungskonzentration in dem dotierten Silizium notwendigen Dampfdruck geheizt.

Diese Temperatur beträgt etwa  $2000^{\circ}\text{C}$  in Abhängigkeit von der der Siliziumverdampfungsrate und dem gewünschten Übergangsgradientenfeld. Durch die gleichzeitige Verdampfung von Bor und Silizium wird eine p-Schicht von  $0,5 \mu\text{m}$  Stärke abgelagert. Bei dieser Stufe wird die Heizquelle für das Substrat abgetrennt, worauf sich in dem selben Vakuum die Temperatur des Substrates durch natürliche Abkühlung vermindert, gleichzeitig mit einer Relaxierung mechanischer Spannungen wegen thermischer Ausdehnung. Dieser Prozeß dauert ungefähr eine halbe Stunde. Danach werden die Proben aus dem Vakuum genommen. Nachher folgt eine Wärmebehandlung an Luft bei  $600^{\circ}\text{C}$  über drei Stunden. Mit der Herstellung der elektrischen Kontakte ist die Fertigstellung der Solarzelle beendet.

In diesem Beispiel kann eine gleichzeitige Verdampfung von Antimon für eine Zeitdauer bis zur Ablagerung der p-Schicht erfolgen, um so die Dotierungskonzentration des Antimons gegenüber der durch Diffusion erhältlichen zu vergrößern.

Beispiel 2 :

Die Reinigung und das Aufheizen erfolgt wie im ersten Beispiel. Die erste Schicht ist eine Mischung aus Boroxid und Siliziumoxiden. Diese Mischung wird gleichzeitig als Passivierung gegen Verunreinigungen durch den Stahl und als kombinierte Borquelle zur p-Dotierung. Während der Dotierung erfolgt eine Zugabe von Wasserstoff zum Vakuum, typischerweise bei einem Druck von  $1 - 2 \cdot 10^{-6}$  Torr nach Zugabe des Wasserstoffs. Durch den Wasserstoff wird das Boroxid leichter getrennt und ebenfalls das Silizium vor Oxidation geschützt. Daraufhin wird reines Silizium oder Bor-dotiertes Silizium oder gleichzeitig mit Bor verdampftes Silizium aufgedampft bis zu einer gewünschten Konzentration und Schichtstärke wie in Beispiel 1. Nach Beendigung des Herstellens der p-Schicht wird eine Schicht reinen Siliziums von ungefähr 0,5  $\mu$ m Stärke niedergeschlagen, darauf nachfolgend eine n-Schicht durch gleichzeitiges Verdampfen von Silizium und Antimon. Wegen des weit höheren Dampfdruckes von Antimon im Vergleich zu Bor ist die Temperatur des Antimonschiffchens erheblich geringer als die von Bor im Beispiel 1.

Beispiel 3 :

Nach der wie zuvor beschriebenen gleichen Weise behandeltes Stahlsubstrat wird mit einer 0,5  $\mu$ m starken Schicht von Aluminium oder einem anderen weichen Metall bedeckt und nachfolgend mit einer gleichstarken Schicht aus Titan-Passivierungsmetall. Darauf werden die Bedeckungen gleichzeitig mit weiteren Substanzen behandelt, mit verdampften Silizium und den anderen Schritten des Beispiels 1. In den Fällen, in denen das Passivierungsmetall die Dotierungsverunreinigung enthält, können die folgenden Schritte wie im Beispiel

In allen Beispielen ist eine Erhöhung des Wasserstoffpartialdruckes auf mehrere  $10^{-6}$  Torr für die Passivierung der Korngrenzen durch die Absorption des Wasserstoffs an Silizium vorteilhaft. Bei der Wärmebehandlung erhöht in den Beispielen die Zufuhr von Wasserstoff oder einer Mischung von 5 - 10 % Wasserstoff mit Rest Stickstoff oder einer Wasserstoff-Argonmischung als Formiergas die Oberflächenleitfähigkeit und verringert die Korngrenzfehler. Wärmebehandlung in Sauerstoff verringert die Oberflächenfehler wie auch elektrische "Lecks". Eine Reduzierung der Photospannung auf Grund solcher "Lecks" ist normalerweise bei Dünnschichtzellen ein ernsthaftes Problem. Die Wärmebehandlung ist daher ein wichtiger Abschnitt beim erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Solarzellen. Mit dem Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung können Solarzellen in großer Stückzahl bei vertretbaren Kosten durch die Verwendung eines flexiblen Substrats hergestellt werden, obwohl die Anmeldung nicht auf die Herstellung auf flexiblen Substraten beschränkt ist.